Ueber die Citrapyronsäure,

ein neues Derivat der Citronensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Alexander Nieme

aus Frankfurt a. M.,

Assistent am chem. Laboratorium der kgl. Akademie

der Wissenschaften zu München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0155

Ueber die Citrapyronsäure,

ein neues Derivat der Citronensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Alexander Nieme

aus Frankfurt a. M.,

Assistent am chem. Laboratorium der kgl. Akademie

der Wissenschaften zu München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1888.

Seinem lieben Bruder

gewidmet

vom Verfasser.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans v. Pechmann, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen mir so reichlich ertheilten Rath meinen wärmsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Adolf v. Baeyer für das meinen Studien und Arbeiten entgegengebrachte Interesse auf's herzlichste zu danken.

Das allgemeine Interesse, welches die Betrachtung der chemischen Vorgänge in den belebten Wesen darbietet, hat schon von jeher das Augenmerk der Chemiker auf das Studium der Pflanzensäuren gerichtet.

Unter diesen zeichnet sich besonders eine der verbreitetsten, die Citronensäure, durch ihre Fähigkeit aus, vermittelst einfacher Reaktionen die mannigfaltigsten Wandlungen durchzumachen und Körper zu bilden, die ihrerseits wieder in nahen Beziehungen zu complizirteren Substanzen des pflanzlichen Organismus zu stehen scheinen.

Schon eine Temperaturerhöhung um wenig Grade über den Schmelzpunkt der wasserfreien Citronensäure genügt, um diese unter Wasserabspaltung in Aconitsäure überzuführen. Dieselbe Reaktion geht bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Salz- oder Schwefelsäure, auch bei weit niederer Temperatur von statten[1]). Beim Erhitzen von Citronensäure mit concentrirter Salzsäure auf 190—200° bildet sich Dikonsäure[2]). — Lässt man stärkere Hitze auf Citronensäure einwirken, so erfährt die zuerst gebildete Aconitsäure eine weitere Veränderung, indem sich Kohlensäure abspaltet, und eine neue zweibasische Säure, die Citraconsäure und deren Anhydrid, entsteht[3]). Die Reaktion ist von der Bildung von Aceton

1) Dessaignes J. 1856, 463 u. a. a. O.
2) Hergt J. pr. [2] 8, 372.
3) Lassaigne A. ch. [2] 21, 100.

und anderen Nebenprodukten begleitet, von denen besonders Xeron-[1]) und Itaconsäure[2]) genauer untersucht sind. Letzterer Körper, ein Isomeres der Citraconsäure, entsteht glatt aus dieser beim Erhitzen mit Wasser auf 150°.[3])

Ein zweites Isomeres der Citraconsäure, die Mesaconsäure[4]), bildet sich aus ersterer durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure in der Hitze und steht zu ihr wahrscheinlich in einer ähnlichen Beziehung wie Fumar- zur Maleïnsäure. Bei weitergehender Behandlung der Citraconsäure mit concentrirter Salpetersäure entstehen Dyslit und Eulyt[5]), stickstoffhaltige, wenig studirte Körper.

Vor einiger Zeit ist es Hoffmann und Behrmann[6]) gelungen, die Citronensäure unmittelbar in Pyridinderivate überzuführen. Sie erhielten, indem sie die Amide der Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure behandelten, Citrazinsäure, eine Dioxypyridincarbonsäure. Ruhemann[7]) hat später gezeigt, dass sich dieser Uebergang schon in der Kälte und bei Abwesenheit von Condensationsmitteln vollzieht, wenn man auf Acetylcitronensäureäther Ammoniak einwirken lässt, also bei Bedingungen arbeitet, die sich von den in der Pflanze obwaltenden nicht allzusehr entfernen. Aconitsäure geht nach den Untersuchungen desselben Forschers, in Form

---

1) Fittig A. 188, 59.
2) Baup. A. 19, 29.
3) Fittig A. 188, 72.
4) Fittig A. 188, 73.
5) Baup. A. 81, 102.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2681.
7) „ „ „ „ „ 20, 799.

ihrer Aether mit Ammoniak behandelt, ebenfalls in Citrazinsäure[1]) über.

Höchst interessant ist die Umwandlung, die Citronensäure unter dem Einflusse concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 100° erfährt. Wie aus den schönen Untersuchungen v. Pechmann's[2]) hervorgeht, verwandelt sich die Citronensäure unter Abspaltung von Ameisensäure in Acetondicarbonsäure, einen Körper, der sich leicht durch Anlagerung von Ameisensäure in seine Muttersubstanz zurückverwandeln lässt[3]) und sich auch sonst den mannigfaltigsten Reaktionen zugängig erweist.

So gelang es v. Pechmann, in Gemeinschaft mit Cornelius[4]), die Acetondicarbonsäure in Orcin überzuführen und hierdurch nicht nur ein neues Beispiel der Ueberführung eines Körpers der Fettreihe in einen solchen der aromatischen zu geben, sondern auch den Weg anzudeuten, auf dem sich solche Prozesse im pflanzlichen Organismus vielleicht vollziehen können.

v. Pechmann und Stokes[5]) liessen auf Acetondicarbonsäureäther Ammoniak einwirken und erhielten β-Oxyamidoglutaminsäureäther, der sich durch Behandlung mit Alkalicarbonat in Glutazin, einen Abkömmling des Piperidins überführen liess.

Analog wie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigsäure Isonitrosoaceton erhalten wird, entsteht nach den Untersuchungen v. Pechmann's und Wehsarg's aus Acetondicarbonsäure Diisonitrosoaceton[6]).

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3367.
2) „ „ „ „ „ 17, 2542.
3) „ „ „ „ „ 18, 2290.
4) „ „ „ „ „ 19, 1446.
5) „ „ „ „ „ 19, 2290 u. 20, 2655.
6) „ „ „ „ „ 19, 2465.

v. Pechmann und Burton[1]) schliesslich stellten aus Acetondicarbonsäureäther durch Wasserabspaltung, Glutinsäure, eine zweibasische, zweifach ungesättigte Säure dar, welche durch Abspaltung eines Kohlensäuremolecüls in eine Verbindung der Propiolsäurereihe übergeht.

Es schien von Interesse zu sein, die weitergehende Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetondicarbonsäure zu erforschen, und bilden die diesbezüglichen Untersuchungen den Gegenstand vorliegender Abhandlung.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 145.

Condensationsproduct der Acetondicarbonsäure, Citrapyronsäure.

Setzt man Acetondicarbonsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure aus, so scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser allmälig ein weisser, voluminöser Niederschlag ab. Um diesen Körper in grösserer Menge zu erhalten, ist es jedoch nicht nothwendig, die Acetondicarbonsäure zu isoliren, sondern man kann direkt ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure, wie man sie bei der Darstellung aus Citronensäure erhält, verwenden. Man verfährt hierbei am besten wie folgt:

400 g entwässerte, grob zerriebene Citronensäure werden in einem ungefähr 3 Liter fassenden Kolben mit einer Mischung von 400 g rauchender und 400 g englischer Schwefelsäure bis zur Beendigung der Kohlenoxydentwickelung erwärmt; hierauf kühlt man ab und fügt weitere 100 g concentrirte Schwefelsäure zu dem Inhalt des Kolbens, worauf man das Gemisch, das nach einiger Zeit eine grünliche Fluorescenz annimmt, so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, bis ein Zusatz von Wasser zu einer Probe die Abscheidung obenerwähnten Körpers hervorruft. Dieser Punkt tritt erst nach dem Verlaufe von 2 — 3 Wochen ein. Man giesst nun den Gesammtinhalt in ca. 700 g eiskaltes Wasser, lässt 24 Stunden

stehen und saugt mit der Pumpe ab. Will man den Körper vollständig rein gewinnen, so wäscht man ihn mit Wasser so lange aus, bis im Filtrat die Reaktion auf Schwefelsäure nicht mehr eintritt; da dies aber wegen der ziemlich beträchtlichen Löslichkeit der Substanz mit grossen Verlusten verbunden ist, und da bei der weiteren Verarbeitung des Körpers die Anwesenheit von wenig Schwefelsäure nicht stört, wäscht man nur oberflächlich mit Wasser aus und entzieht die Hauptmenge der adhärirenden Schwefelsäure durch poröse Thonteller. Es wurden aus 400 g Citronensäure im Durchschnitt 45 g unreines Präparat erzielt, was einer Ausbeute von ca. 18 % der Theorie gleichkommt.

Der mit Wasser ausgewaschene Körper bildet ein grünlich-gelbes Pulver, das sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten der concentrirten Lösung sich wieder in weissen Krusten abscheidet. Da aber durch das Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine partielle Zersetzung unter Kohlensäureentwickelung eintritt, erwies es sich zweckmässig zur Gewinnung eines einigermassen analysenreinen Materials, diese Krusten nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser sorgfältig zu zerreiben und wiederholt mit Aether auszukochen. Nur bei dieser Behandlung der Substanz lieferten die Elementaranalysen mit einander übereinstimmende Zahlen.

I. 0,1737 g gaben 0,3022 g CO^2 und 0,0514 g H^2O
II. 0,2118 „ „ 0,3669 „ „ „ 0,0617 „ „
III. 0,1898 „ „ 0,3294 „ „ „ 0,0555 „ „

Berechnet für $C^{10}H^8O^8$.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	46,9	47,5	47,2	47,3
H	3,1	3,3	3,2	3,3

Zu den angeführten Analysen wurden Proben verschiedener Darstellung verwendet. Geringe Mengen einer kohlenstoffreicheren Substanz konnten überhaupt nicht entfernt werden.

Der Körper, der schon hier nach weiter unten angeführten Gründen mit dem Namen „Citrapyronsäure“ belegt werden mag, besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 150° nimmt er eine gelbbraune Färbung an, wird mit steigender Temperatur dunkeler und schmilzt bei ca. 185° unter Kohlensäureentwickelung. In Wasser und Alkohol ist die Citrapyronsäure in der Hitze leicht löslich, während von Aether nur geringe Mengen aufgenommen werden. Die wässrige Lösung reagirt sauer; entsprechend der Titration mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge stellt der neue Körper eine dreibasische Säure dar.

Es waren zur Neutralisation von 0,2490 g 28,3 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge nothwendig; der Theorie nach beansprucht die gleiche Menge einer dreibasischen Säure der Zusammensetzung $C^{10}H^8O^8$ 29,1 ccm Lauge.

Die Citrapyronsäure ist gegen Säuren sehr beständig; so wirkt concentrirte Salpetersäure in der Wärme kaum merklich auf sie ein. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt sie dagegen den Alkalien gegenüber. Versetzt man nämlich eine wässrige Lösung bis zur neutralen Reaktion mit verdünntem Alkali, so tritt nach längerer Zeit wieder sauere Reaktion ein; gibt man einen Ueberschuss von Alkali zu und lässt stehen, so findet man beim Zurücktitriren des freien Alkalis einen Theil desselben verschwunden. In diesem Sinne wurden mehrere quantitative Versuche angestellt, deren Resultate indessen keinen befriedigenden Aufschluss über die stattgehabte Reaktion gaben. Es mag in dieser Unbeständigkeit gegenüber Basen auch wohl der Grund zu suchen sein, dass es nicht ge-

lang, Salze in analysenreinem Zustande darzustellen. Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzlösungen bewirken in den neutralen Lösungen der Citrapyronsäure in Alkalien die Entstehung weisser Niederschläge, die sich in viel heissem Wasser lösen; ebenso entsteht mit Eisenoxydlösungen ein fleischfarbener Niederschlag.

Versuche zur Darstellung einfacher Derivate, wodurch ein Aufschluss über die Natur der Citrapyronsäure zu erlangen gewesen wäre, misslangen. Es glückte nicht, Aether noch Bromderivate darzustellen.

Das oben geschilderte Verhalten der Citrapyronsäure gegen Alkalien scheint darauf hinzuweisen, dass dieselbe als eine Lactonsäure anzusprechen ist; obwohl nun auch weder die Oxysäure noch Salze derselben zu fassen waren, wird dagegen diese Vermuthung bestätigt durch den Abbau der Citrapyronsäure zu einem notorischen δ-Lacton, der

Isodehydracetsäure.

Wie bereits oben erwähnt, schmilzt die Citrapyronsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd, und es hinterbleibt ein Produkt, dessen Darstellung in etwas grösserem Massstabe am besten auf folgende Weise bewerkstelligt wird.

Man erhitzt die Säure in einem kleinen Rundkölbchen im Oelbade längere Zeit auf eine Temperatur von ca. 190—200°, bis die Kohlensäureentwickelung beendigt ist, und der Kolbeninhalt ruhig fliesst. Derselbe erstarrt beim Erkalten zu einer braun gefärbten, strahlig krystallinischen Masse. Diese wird mit Wasser ausgekocht, und die Lösung von einer braunen schmierigen Substanz, die sich immer, je nach Art und Dauer der Erhitzung, mehr oder weniger reichlich bildet, abfiltrirt. Alsdann wird das gelbbraun gefärbte Filtrat bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht

und die farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der krystallinische, weisse Rückstand, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird, stellt ein aus feinen Nädelchen bestehendes Aggregat dar. Mitunter scheidet sich auch der Körper aus dem genannten Lösungsmittel in grösseren, flächenreichen Prismen ab, die dem Anscheine nach dem monosymmetrischen Systeme angehören. Man erhält aus 10 g Citrapyronsäure ungefähr 1,5—2 g der neuen, umkrystallisirten Substanz. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, reichlich dagegen in heissem Wasser, ausserdem in beträchtlicher Menge in Alkohol und Aether.

Eine aus Wasser umkrystallisirte und bis zum constanten Gewicht über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Probe ergab bei der Elementaranalyse folgende auf das einfachste Atomverhältniss C^2H^2O hinweisende Zahlen.

0,1825 g lieferten 0,3820 g CO^2 und 0,0800 g H^2O.

Berechnet für C^2H^2O	Gefunden
C 57,1 %	57,1 %
H 4,8 %	4,9 %

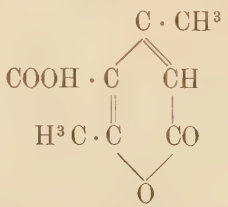
Die wässrige Lösung der Substanz reagirt stark sauer. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 153° gefunden.

Diese Eigenschaften und die einer Formel $C^8H^8O^4$ entsprechenden Zahlen der Analyse gestatteten die Annahme, dass der fragliche Körper mit der von Hantzsch dargestellten und beschriebenen Isodehydracetsäure[1]) identisch sei, was denn auch durch folgende Versuche bestätigt wurde.

1) A. 222, 9.

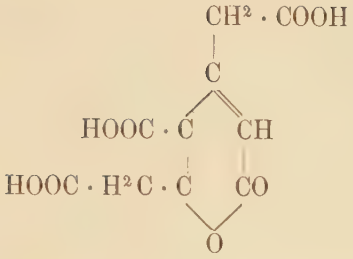
Erhitzt man nämlich die Säure auf ungefähr 250°, so destillirt unter reichlicher Kohlensäureentwickelung ein farbloses Oel über, das beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die sich durch ihren Schmelzpunkt 50° und ihren charakteristischen, an Nusskern erinnernden Geschmack als Mesitenlacton[1]) erwies. Durch Einwirkung von Brom wurde aus diesem nach Vorschrift von Hantzsch das bei 105° schmelzende Monobromsubstitutionsproduct dargestellt. Das Mesitenlacton lässt sich ebenfalls sowohl durch trockne Destillation der Citrapyronsäure als auch durch längeres Kochen derselben mit concentrirter Schwefelsäure und nachfolgende Aufnahme des Reaktionsproduktes in Aether erhalten. Gleich der Isodehydracetsäure bildet auch die Citrapyronsäure beim Erhitzen mit Natronkalk Mesityloxyd[2]).

Der glatte Uebergang der Citrapyronsäure in Isodehydracetsäure und deren Derivate legt die Vermuthung nahe, dass derselben eine lactonartige Natur wie dieser zukommt. Da nun nach Hantzsch die Struktur der Isodehydracetsäure durch folgende Formel

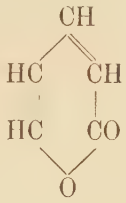


veranschaulicht wird, so ist mit Rücksicht auf die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung $C^{10}H^8O^8$ die Formel des neuen Körpers zu schreiben:

1) A. 222, 18.
2) A. 222, 21.



Die Betrachtung der Formel ergiebt, dass die Citrapyronsäure als Derivat eines Atomcomplexes



betrachtet wird, welcher gleichzeitig als gemeinsame Muttersubstanz der genannten Säure, der Isodehydracetsäure und wahrscheinlich auch der Cumalinsäure[1]) gelten muss. Die bis jetzt noch hypothetische Verbindung $C^5H^4O^2$ ist einerseits isomer mit dem Pyrokoman von Ost[2]), für welches Lieben und Haitinger den Namen „Pyron" vorschlugen[3]), andererseits zeigen seine Derivate namhafte Analogien mit denen der eben angeführten Verbindung. Zur Kennzeichnung dieser Beziehung wird daher vorgeschlagen, den neuen Körper mit „Ortho-Pyron" im Gegensatze zu „Para-Pyron", der Muttersubstanz der Verbindungen der Komansäuregruppe, zu bezeichnen.

---

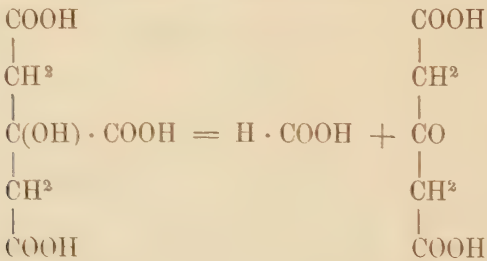
1) v. Pechmann. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 937.
2) Journ. für pr. Ch. 29, 63.
3) Monatsh. 6, 283 (1885).

In diesem Sinne stellt die Cumalinsäure eine Ortho-pyroncarbonsäure, die Isodehydracetsäure eine Dimethyl-Ortho-Pyronmonocarbonsäure dar, während die neue Säure für eine Dimethyl-Ortho-Pyrontricarbonsäure angesehen werden muss.

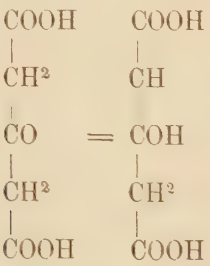
Mit Berücksichtigung der Entstehung der letztgenannten Säure aus Citronensäure wird sie daher mit dem oben schon öfter gebrauchten Namen „Citrapyronsäure" bezeichnet.

Die Bildung vollzieht sich in folgenden Phasen:

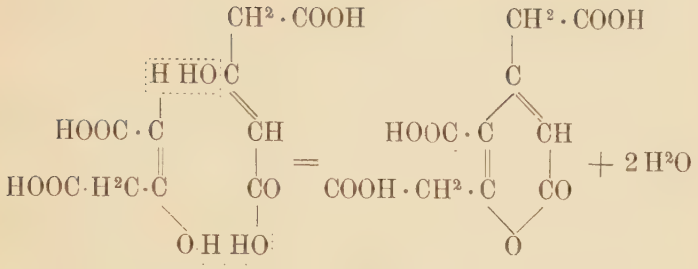
I. Die Citronensäure geht unter Abspaltung von Ameisensäure in Acetondicarbonsäure über.



II. Diese lagert sich in die labile Form um:



III. Und nun erfolgt der Austritt von 2 Molecülen Wasser aus 2 Molecülen Acetondicarbonsäure unter gleichzeitiger Kohlenstoffbindung nach folgendem Schema:



Die Citrapyronsäure steht mithin zur Acetondicarbonsäure in der gleichen Beziehung wie die Cumalinsäure zum Halbaldehyd der Malonsäure und die Isodehydracetsäure zur Acetessigsäure.

Der Uebergang der Citrapyronsäure in Isodehydracetsäure muss es auffallend erscheinen lassen, dass hierbei die sich in den Seitenketten befindlichen Carboxylgruppen abgespalten werden, während bei ähnlichen Fällen gerade die direkt am Kern sitzenden Carboxyle sich als die am losesten gebundenen erwiesen.

Einwirkung von Ammoniak auf Citrapyronsäure.

Die Auffassung der Citrapyronsäure als Ortho-Pyronderivat führte dazu, ihr Verhalten gegen Ammoniak zu untersuchen.

Im allgemeinen gehen, wie bekannt, alle Para-Pyronderivate unter dem Einflusse dieses Reagens durch Austausch des Ringsauerstoffs gegen die Imidogruppe in Pyridinderivate über; auch die Cumalinsäure, ein Ortho-Pyron, zeigt dieses Verhalten [1]), während nach den Ver-

1) v. Pechmann u. Welsh. Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2384

suchen von Hantzsch Isodehydracetsäure sich dieser Reaktion nicht fähig erwies[1]).

Es war daher von Interesse, einerseits auf Citrapyronsäure Ammoniak einwirken zu lassen, andererseits das Verhalten der Isodehydracetsäure gegen Ammoniak auf's Neue zu prüfen.

Man löst die Citrapyronsäure, die zu diesen Versuchen nicht vollständig von Schwefelsäure befreit zu sein braucht, in concentrirtem, wässerigem Ammoniak und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz ein, wobei eine starke Kohlensäureentwickelung stattfindet, und der Geruch nach Mesityloxyd auftritt.

Man wiederholt das Eindampfen mit Ammoniak so oft, bis beim Ansäuern einer Probe des syrupartigen Rückstandes ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Diese Reaktion tritt meistens erst nach 3—4maliger Wiederholung der Operation ein. Hierauf versetzt man den ganzen Eindampfungsrückstand mit verdünnter Säure, bis sich die Menge des Niederschlags nicht mehr vermehrt, lässt kurze Zeit stehen, filtrirt ab und wäscht mit Wasser aus.

So erhalten bildet der neue Körper ein dunkelgraues, krystallinisches Pulver, das nur in ganz geringer Menge von kaltem Wasser, etwas mehr jedoch von heissem Wasser aufgenommen wird, aus welchem es sich beim Erkalten wieder krystallinisch abscheidet. Die Lösung reagirt sauer. In Alkohol und Aether ist der Körper in dem gleichen Maasse löslich.

Da sich die Substanz nach besondern Versuchen beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung partiell zersetzt, und daher die Reinigung durch Umkrystallisiren

---

1) Hantzsch. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2918.

aus heissem Wasser wenig zweckmässig erscheint, verfährt man zur Erreichung dieses Zweckes auf folgende Weise.

Man versetzt die Säure in einem Kölbchen mit einer zum Lösen hinreichenden Menge concentrirter Sodalösung, erwärmt im Wasserbade auf ca. 50°, schüttelt mit Thierkohle längere Zeit und fällt das Filtrat mit verdünnter Säure. Sollte sich der Körper noch nicht rein weiss abscheiden, so muss die Behandlung wiederholt werden.

Ueber concentrirer Schwefelsäure getrocknet ergab der Körper bei der Analyse folgende Zahlen, die einer Zusammensetzung $C^9H^9O^5N$ entsprechen.

I. 0,1887 g lieferten 0,3532 g CO^2 und 0,0756 g H^2O.
II. 0,2663 g „ 15,3 ccm N bei 12° C. u. 711,5 mm Dr.

Berechnet für $C^9H^9NO^5$		Gefunden
C	51,2 %	51,1 %
H	4,3 %	4,5 %
N	6,6 %	6,5 %

Die Säure stellt ein aus kleinen, weissen Nädelchen bestehendes Pulver dar. Sie schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei ungefähr 201°. Entsprechend der Silberbestimmung des neutralen Silbersalzes und zu Folge der Titration des Körpers mittelst Kalilauge ist dieser eine zweibasische Säure.

I. 0,1581 g des über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes ergaben 0,0799 g Ag.

Berechnet für $C^9H^7Ag^2NO^5$		Gefunden
Ag	50,8 %	50,5 %

II. für 0,1449 g der getrockneten Säure wurden zur Neutralisation verbraucht: 13,75 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge = 0,0769 g KOH. Entsprechend für 100 g der Säure

= 53,07 g KOH. Eine zweibasische Säure der Formel $C^9H^9NO^5$ verlangt für 100 g 53,08 g KOH.

Die neutralen Alkalisalze fällen aus Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzlösungen schwere, weisse Niederschläge, die beim Erhitzen mit viel Wasser löslich sind. Eisenoxydsalze erzeugen einen rothbraunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst.

Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie, wie bereits hervorgehoben, Kohlensäure ab; bei stärkerem Erhitzen destillirt ein farbloses Oel über, das sich beim Erkalten in eine strahlig krystallinische Masse verwandelt.

Mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt ergab diese bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0,0998 g der trockenen Substanz lieferten 0,0687 g H^2O und 0,2499 g CO^2

II. 0,2502 g ergaben 26,4 ccm N bei 18° C. und 723 mm Dr.

Berechnet für C^7H^9NO	Gefunden
C 68,3%	68,3
H 7,3	7,6
N 11,4	11,8

Gemäss der Analyse kommt diesem Körper also die Zusammensetzung C^7H^9NO zu. Sein Schmelzpunkt wurde bei 176° gefunden. Es siedet unzersetzt bei ca. 300° und zeigt auch sonst ein ganz analoges Verhalten wie das von Hantzsch durch Zersetzung des Methyldicarbocollidiliumhydrats[1]) erhaltene Pseudolutidostyril, so dass er wohl mit letzterem identisch ist.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges 17, 2905.

Die einfache Entstehungsweise des Pseudolutidostyrils aus obiger zweibasischer Säure, berechtigt, letztere als Dicarbonsäure des Pseudolutidostyrils aufzufassen.

Durch folgenden Versuch, der zur quantitativen Bestimmung der beim Erhitzen abgespaltenen Kohlensäure führte, findet diese Annahme eine wesentliche Stütze.

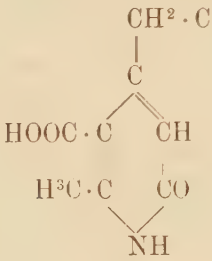
Die Erhitzung der Säure geschah in einem kleinen Rundkölbchen mit kleiner, bewegter Flamme; die entwickelte Kohlensäure musste hierauf zwei **U**-Röhrchen passiren, die mit durch concentrirte Schwefelsaure benetzte Glasstückchen beschickt waren und zum Zurückhalten des durch die Kohlensäureentwickelung mitgerissenen Pseudolutidostyrils dienten. Alsdann wurde die Kohlensäure auf gewöhnliche Weise in concentrirter Kalilauge aufgenommen und gewogen.

0,1560 g der Säure, auf beschriebene Weise behandelt, gaben 0,0630 g CO^2 ab, entsprechend für 100 g 40,4 g CO^2, während die Theorie 41,7 g CO^2 verlangt.

Die Ausbeute an Pseudolutidostyrildicarbonsäure ist eine schlechte, da das concentrirte Ammoniak, indem es vorwiegend als starkes Alkali wirkt, einen grossen Theil der Citrapyronsäure unter Bildung von Mesityloxyd und Kohlensäure zersetzt. Ersteres konnte in reichlicher Menge beim Destilliren der Citrapyronsäure mit Ammoniak isolirt werden, wenn man das Destillat in verdünnter Säure auffing, um die Vereinigung des Mesityloxyds und Ammoniaks zu Diacetonamin zu verhindern.

Die Constitution der beschriebenen Pseudolutidostyrildicarbonsäure lässt sich mit völliger Sicherheit nicht angeben, da nicht experimentell zu ermitteln war, welche der drei Carboxylgruppen der Citrapyronsäure gleichzeitig mit Bildung des Pyridinringes abgespalten wird. Aus weiter unten folgenden Betrachtungen geht jedoch mit

Wahrscheinlichkeit hervor, dass die sich dem Ringsauerstoffatom der Citrapyronsäure zunächst befindliche Carboxylgruppe bei der genannten Reaction austreten muss und der Pseudolutidostyrildicarbonsäure die Formel:



zukommt.

Einwirkung von Ammoniak auf Isodehydracetsäure.

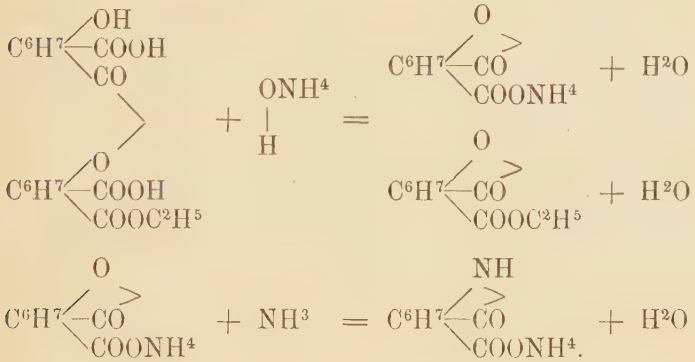
Die im Vorhergehenden nachgewiesene Möglichkeit der Ueberführung der Citrapyronsäure in Pyridinderivate musste die bereits erwähnte Indifferenz der nahe verwandten Isodehydracetsäure sehr auffallend erscheinen lassen und hat Veranlassung gegeben, die Versuche von Hantzsch zu wiederholen.

Dieselben wurden in sofern bestätigt gefunden, als es in keiner Weise gelang, das Mesitenlacton, dessen Carbonsäure (d. i. Isodehydracetsäure) oder deren Aether in Pyridinderivate überzuführen.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn man das unmittelbare Condensationsprodukt des Acetessigäthers, welches nach Hantzsch eine ätherartige Verbindung von Isodehydracetsäure mit ihrem Aethyläther[1]) darstellt, unter

1) A. 222. 4.

gewissen Bedingungen mit Ammoniak behandelt. Man erhält dann Isodehydracetsäureaether, der durch das Ammoniak wohl anderweitig verändert wird, und eine stickstoffhaltige Substanz, die sich durch die Untersuchung als Pseudolutidostyrilmonocarbonsäure erwies. Die Einwirkung des Ammoniak verläuft wahrscheinlich so, dass die ätherartige Verbindung in Isodehydracetsäureäther und Isodehydracetsäure gespalten wird, die sich nun in gewissermassen nascirendem Zustand der Aufnahme des Stickstoffs fähig erweist.



Die experimentelle Ausführung der Reaktion scheint am besten bei Einhalten folgenden Verfahrens zu verlaufen.

50 g des rohen Condensationsproduktes wurden mit ca. 200 ccm concentrirten wässrigen Ammoniaks übergossen; der Körper löste sich mit gelber Farbe, und nach einiger Zeit schieden sich weisse Krystalle ab, die wahrscheinlich aus der von Hantzsch beschriebenen Ammoniumverbindung des Isodehydracetsäureäthers[1]) bestanden. Nach 48stündigem Stehen wurde der Inhalt der Flasche auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft, und der

1) A. 222, 25.

Rückstand mit concentrirter HCl behandelt, so dass sich der zuerst gebildete weisse Niederschlag gerade wieder löste. Dann filtrirte man von einer in Salzsäure nicht löslichen, schmierigen Masse ab und versetzte das Filtrat vorsichtig mit so viel verdünnter Natronlauge, dass auf erneuten Zusatz keine weitere Ausscheidung erfolgte.

Die Reinigung des etwas gefärbten Produktes gelang am besten durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure; Wasser oder Alkohol empfehlen sich nicht als Krystallisationsmittel, da sich die Substanz in ihnen zu schwer löst.

Der in solcher Weise gereinigte und über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Körper ergab folgende der Formel $C^8H^9NO^3$ entsprechende Zahlen.

I. 0,1126 g gaben 0,2372 g CO^2 und 0,0564 g H^2O
II. 0,1045 g „ 7,5 ccm N bei 11° C. und 720 mm Dr.

Berechnet für $C^8H^9NO^3$	Gefunden
C 57,5%	57,4%
H 5,4%	5,6%
N 8,4%	8,2%

Der Körper schmilzt bei ca. 256°, indem er sich unter Kohlensäureentwickelung zersetzt. Gemäss der Titration mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge bildet er eine einbasische Säure.

Es wurden zur Neutralisation für 0,1358 g 8,3 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge = 0,0464 g KOH gebraucht, was für 100 g der Säure einem Verbrauche von 34,22 g KOH entspricht gegen 33,55 g der Theorie.

Die Säure bildet ein in Wasser, Alkohol etc. schwer lösliches, krystallinisches, weisses Pulver. Ihre Alkalisalze rufen in concentrirten Quecksilberoxydul-, Silber- und Bleisalzlösungen weisse, in viel Wasser lösliche Nieder-

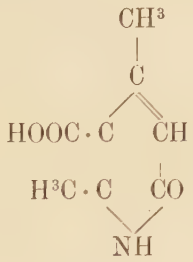
schläge hervor, ebenso entsteht in Eisenoxydlösungen ein lichtbrauner Niederschlag. In diesen Reaktionen zeigt die Säure ein analoges Verhalten wie die verwandten Isodehydracetsäure, Citrapyronsäure und Pseudolutidostyrildicarbonsäure.

Erhitzt man die trockne Substanz, so destillirt unter lebhafter Kohlensäureentwickelung ein bald zu einer weissen krystallinischen Substanz erstarrendes Oel über. Die weissen Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt 176° und sonstige Eigenschaften ebenfalls als das Hantzsch'e Pseudolutidostyril.

0,1525 g gaben 15,2 ccm N bei 12,5° C. u. 711,5 mm Dr.

Berechnet für C^7H^9NO	Gefunden
N 11,4%	11,2%

Obige Säure besitzt demnach auf Grund ihrer Entstehung die Constitutionsformel:



und scheint somit mit der kürzlich von Colli aus Amidoacetessigäther[1]) dargestellten Carbonsäure identisch zu sein.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Condensationsprodukt verläuft ähnlich wie bei der Citrapyronsäure hauptsächlich in anderem Sinne unter Bildung von Mesityloxyd

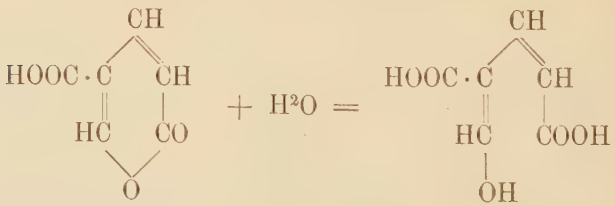
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 445.

und reichlicher Kohlensäureentwickelung, so dass die Ausbeute an Pseudolutidostyrilmonocarbonsäure weit hinter der Theorie zurückbleibt.

Die analog constituirten Verbindungen, Cumalinsäure, Isodehydracetsäure und Citrapyronsäure, gehen also alle drei durch Ammoniak in Pyridinderivate über, allerdings mit verschiedener Leichtigkeit, wodurch der Einwand von Hantzsch[1]) beseitigt erscheint, dass die Cumalinsäure nicht als echtes δ-Lacton aufzufassen sei, da sie mit Ammoniak ein Pyridinderivat liefert, während Isodehydracetsäure nicht mit Ammoniak zu reagiren vermöge.

Nicht eine Verschiedenheit der Constitution der Cumalinsäure und Isodehydracetsäure bedingt das verschiedene Verhalten beider gegenüber Ammoniak, dasselbe erklärt sich vielmehr durch folgende Betrachtungen:

Man kann annehmen, dass unter dem Einflusse des wässrigen Ammoniaks, die Cumalinsäure zunächst Wasser addirt und unter Sprengung des Lactonringes in die entsprechende δ-Oxysäure übergeht.

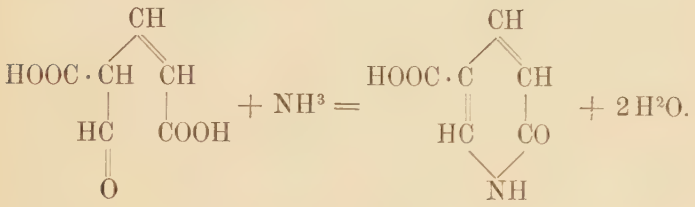


Die an dem einen Ende der nun offenen Kette befindliche sekundäre Alkoholgruppe geht in die beständige Aldehydgruppe über, die als solche schon in der Kälte

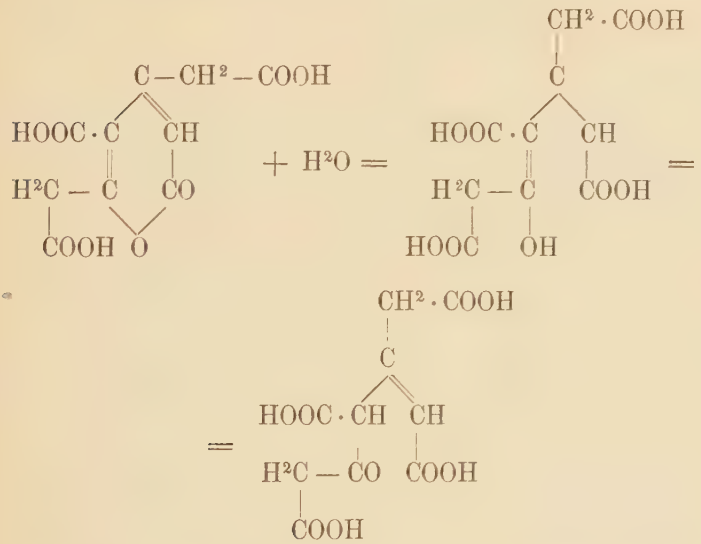
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2919. Anm.

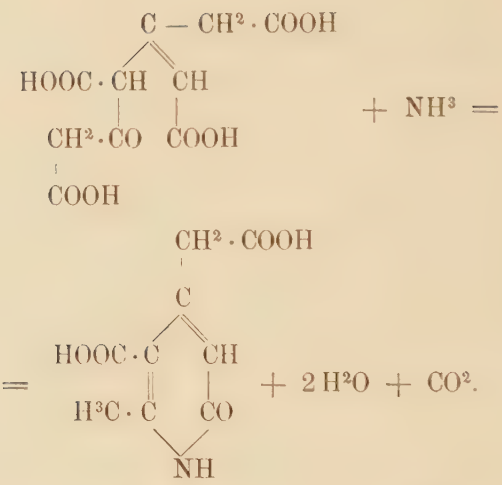
sich leicht mit Ammoniak unter Bildung des Pyridinderivats verbindet.



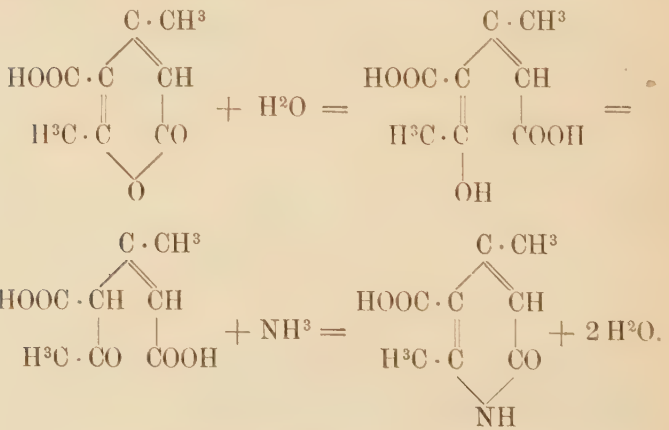
Derselbe Vorgang führt bei der Citrapyronsäure zu einer β-Ketonsäure,



welche ihrer Natur gemäss ebenfalls, wenn auch nicht ganz so leicht, mit Ammoniak reagirt.



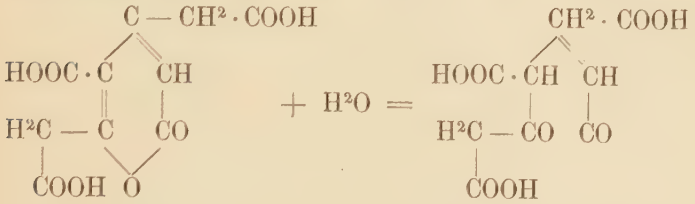
Isodehydracetsäure dagegen liefert als Zwischenprodukt ein Keton, und es kann desshalb ihre geringe Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak nicht weiter auffallen.



Diese Betrachtungen führen nach dem Gesagten nicht nur zu einem Aufschluss über die bei den betreffenden

Pyridinsynthesen stattfindenden Prozesse, welcher viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, sondern auch einer Begründung der oben gegebenen Constitutionsformel der Dicarbonsäure des Pseudolutidostyrils.

Bedenkt man, dass dem Eintritt des Ammoniaks in die Citrapyronsäure eine Verwandlung derselben in eine substituirte Acetondicarbonsäure



vorangeht, und bedenkt man ferner, dass letztere Säure unter dem Einfluss von Alkalien mit Leichtigkeit Kohlensäure abspaltet, so ergiebt sich daraus die Wahrscheinlichkeit, dass auch unter den bei der Pyridinsynthese stattfindenden Bedingungen eine der beiden Carboxylgruppen der Acetondicarbonsäure austritt.

Das eine dieser Carboxyle ist das mittlere der Carboxyle der Citrapyronsäure; dasselbe befindet sich auch in der Isodehydracetsäure und zwar ebenfalls in der Meta-Stellung zu dem Lactonsauerstoff und wird, wie aus dem Uebergang der letzteren Säure in Pseudolutidostyrilmonocarbonsäure hervorgeht, durch Ammoniak nicht eliminirt. Daraus folgt, dass die andere der beiden Carboxygruppen, nämlich die dem Ringsauerstoff der Citrapyronsäure zunächst befindliche austreten muss, und der Pseudolutidostyrilcarbonsäure mit grösster Wahrscheinlichkeit die ihr oben gegebene Constitutionsformel zu ertheilen ist.

Sollte sich obige Anschauung über den Mechanismus der beschriebenen Pyridinsynthesen als richtig erweisen,

so dürfen selbstverständlich bei der Behandlung mit Ammoniak nur solche δ-Lactone ihr Ringsauerstoffatom gegen die Imidogruppe austauschen, bei denen ersteres an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom sitzt, dessen doppelte Bindung in die einfache übergehen kann.

In der That gehen die Lactone gesättigter Oxysäuren nach den Versuchen von Fittig[1]) den Austausch des Ringsauerstoffs gegen die Imidogruppe nicht ein, sondern es bilden sich Säureamide, resp. Amidosäuren.

Die von Wolff dargestellten Angelicalactone[2]) sollten sich, wenn man obige Anschauung auch auf γ-Lactone übertragen darf, mit Ammoniak in Pyrrolderivate überführen lassen. Indessen hat Wolff nur die Bildung von Säureamiden festgestellt. Jedoch ist hierdurch die Ungültigkeit der Anschauung für γ-Lactone noch nicht bewiesen, da die Untersuchungen von Wolff nicht in obiger Richtung ausgedehnt worden zu sein scheinen.

Die Versuche der Einwirkung von Ammoniak auf δ-Lactone wurden auch auf den einfachsten Vertreter dieser Körperklasse in der aromatischen Reihe, auf das Cumarin, ausgedehnt. Durch diese wurden die Angaben anderer Chemiker[3]) über die Unmöglichkeit, die genannte Verbindung in Carbostyril überzuführen, lediglich bestätigt, ein Resultat, durch welches obige Anschauung eine weitere Begründung erfuhr. Zwar enthält das Cumarin, resp. die durch Einwirkung das Ammoniaks daraus entstehende Cumarinsäure eine an doppelt gebundenem Kohlenstoff befindliche Hydroxylgruppe. Da dieses Kohlenstoffatom jedoch dem Benzolring angehört, so geht ihm ebenso wie

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 201.
2) A. 229, 260.
3) Tiemann u. Oppermann. Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2071.

dem im Phenol selbst die Fähigkeit, in einfach gebundenen Kohlenstoff überzugehen, ab, wodurch auch die Entstehung einer direkt mit Ammoniak reagirenden Gruppe unmöglich ist.

Die mittelst Chlorzink-Ammoniak ausgeführte Umwandlung des Phenols in Anilin erfolgt bei so hoher Temperatur, dass sie einerseits mit den hier beschriebenen Synthesen nicht in Parallele gestellt werden kann und andererseits bei einem so veränderlichen Körper wie das Cumarin überhaupt nicht ausführbar ist.